

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 688 799 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95109310.3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08F 218/08, C08F 226/10**

(22) Anmeldetag: **16.06.95**

(13) Priorität: **23.06.94 DE 4421936**

(14) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.12.95 Patentblatt 95/52**

(15) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-67063 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **Blankenburg, Rainer, Dr.**  
**Irisstr. 10**  
**D-67067 Ludwigshafen (DE)**  
Erfinder: **Sanner, Axel, Dr.**  
**Ring 2c**  
**D-67227 Frankenthal (DE)**

(54) Verfahren zur Herstellung von in Wasser klar löslichen, restmonomerenarmen Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat

(57) Verfahren zur Herstellung von in Wasser klar löslichen Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat durch radikalische Lösungspolymerisation, wobei zunächst eine Mischung der Monomeren, welche höchstens 15 Gew.-% der Gesamtmenge an N-Vinylpyrrolidon enthält copolymerisiert wird, die Polymerisation unter Zugabe der Restmenge an N-Vinylpyrrolidon festgesetzt wird, wobei die Polymerisation in Gegenwart eines Azo-Starters erfolgt, und anschließend eine Nachpolymerisation in Gegenwart eines peroxidischen Radikalstarters fortsetzt.

EP 0 688 799 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von in Wasser klar löslichen, restmonomerenarmen Copolymerisaten aus

- (A) 45 - 90 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon,
- (B) 10 - 55 Gew.-% Vinylacetat
- (C) 0 - 10 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monomeren

durch radikalische Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Radikalinitiators.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der so hergestellten Copolymerisate in kosmetischen Zubereitungen.

Aus der EP-A 418 721 ist ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat bekannt, bei dem zur Entfernung wassertrübender Verunreinigungen das bei der Copolymerisation verwendete Lösungsmittel destillativ entfernt und gegen Wasser ausgetauscht wird. Bei der Destillation fällt dabei verunreinigtes Lösungsmittel an.

In der EP-A 161 ist ein Verfahren zur Herstellung von restmonomerenarmen Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat beschrieben, bei dem im Anschluß an die Hauptpolymerisation eine Nachpolymerisation in Gegenwart peroxidischer Radikalinitiatoren durchgeführt wird. Die demnach erhaltenen Copolymerisate sind jedoch nicht ausreichend klar wasserlöslich.

Aus der US-A 4 520 179 und der USA 4 554 311 ist die Herstellung von Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat durch Copolymerisation in Gegenwart von t-Butylperoxyvalat als Radikalinitiator bekannt, wobei die entstehenden Produkte nicht klar wasserlöslich sind.

Nachteilig an den bisher bekannten Verfahren ist, daß die dabei entstehenden Produkte den Anforderungen bezüglich geringem Restmonomerengehalt bei gleichzeitiger Klarlöslichkeit in wäßrigen Systemen nur unvollkommen genügen, beziehungsweise ein aufwendiger destillativer Lösungsmittelaustausch notwendig war, um die oben genannte Eigenschaftskombination zu erreichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung solcher Copolymerisate zu finden, welches auf einfache Weise die Herstellung von restmonomerenarmen, klar löslichen Produkten ermöglicht

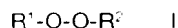
Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser klar löslichen, restmonomerenarmen Copolymerisaten aus

- (A) 45 - 90 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon,
- (B) 10 - 55 Gew.-% Vinylacetat
- (C) 0 - 10 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren

durch radikalische Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Radikal-

starters gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- (I) zunächst eine Mischung der Monomeren (A), (B) und (C), welche höchstens 15 Gew.-% der Gesamtmenge des Monomeren (A) enthält, copolymerisiert, und
  - (II) die Polymerisation unter Zugabe der Restmenge des Monomeren (A) fortsetzt,
- wobei die Polymerisation der Verfahrensschritte (I) und (II) bei Temperaturen von 60 bis 100 °C in Gegenwart einer Azoverbindung als Radikalinitiator durchgeführt wird, und
- (III) anschließend eine Nachpolymerisation unter Verwendung von Radikalinitiatoren der allgemeinen Formel I



worin R<sup>1</sup> für einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen steht und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder R<sup>1</sup> oder für -R<sup>3</sup>-O-O-R<sup>1</sup>, worin R<sup>3</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen bedeutet, bei Temperaturen von 110 bis 150 °C durchführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Copolymerisate aus

- (A) 70 - 50 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon
- (B) 30 - 50 Gew.-% Vinylacetat
- (C) 0 - 5 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomeren hergestellt.

Als weitere copolymerisierbare Monomere (C), mit welchen die Eigenschaften des Copolymerisats modifiziert werden können, eignen sich insbesondere solche, die die Wasserlöslichkeit des entstehenden Terpolymeren nicht beeinträchtigen und die aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften für den Einsatz in Kosmetika geeignet sind, beispielsweise die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl- oder tert.-Butylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, Maleinsäure und deren Ester oder Halbester, N-Alkylierte- oder N-alkylierte Acrylamide oder Methacrylamide, Vinylverbindungen wie beispielsweise Styrol oder Vinylimidazol, Vinylpiperidon, Vincaprolacton oder Vinylester von C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Monocarbonsäuren.

Die Copolymerisate sollen K-Werte von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 40 aufweisen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise der Polymerisationstemperatur, der Monomerenkonzentration und der Initiatorkonzentration, einstellen. Die K-Werte werden in Analogie zu "Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 (1932) bei 25 °C in dem Alkohol gemessen, der als Lösungsmittel bei der Polymerisation diente und stellen ein Maß für das mittlere Molekulargewicht des Polymeren dar.

Derartige Copolymerisate haben üblicherweise Glasübergangstemperaturen zwischen 50 und 150 °C, insbesondere zwischen 80 und 130 °C.

Die Herstellung erfolgt in einem organischen Lösungsmittel, wobei als Lösungsmittel vor allem die auf dem Kosmetikgebiet üblicherweise eingesetzte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole wie Methanol, n-Propanol, n-Butanol oder Isobutanol oder bevorzugt Ethanol oder Isopropanol oder Gemische der genannten Alkohole dienen. Das in der Kosmetik eingesetzte Ethanol kann bis zu 5 % eines Vergällungsmittels, wie beispielsweise Diethylphthalat, enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird so durchgeführt, daß in einem ersten Verfahrensschritt (I) eine Mischung aus den Monomeren (A), (B) und (C) welche höchstens 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 8 bis 12 Gew.-%, der Gesamtmenge des Monomeren (A) enthält, der Polymerisationszone zugeführt wird. Dabei kann ein Teil des Monomere ngemischs vorgelegt und der Rest kontinuierlich zugegeben werden oder das gesamte Monomere ngemisch kontinuierlich zugegeben werden. Sobald die Zugabe des Monomere ngemischs beendet ist, wird in Verfahrensschritt (II) die Polymerisation unter kontinuierlicher Zugabe der Restmenge des Monomeren (A) festgesetzt.

Als Radikalinitiator in den Verfahrensschritten (I) und (II) eignen sich Azoverbindungen, bevorzugt 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis-isovaleronitril und 2,2'-Azo-bis-isobutyromethylester.

Die Zugabe des Radikalinitiators während der Polymerisation erfolgt vorteilhafterweise kontinuierlich, so daß ständig unverbrauchter Initiator in der Polymerisationslösung vorhanden ist.

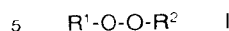
Die Menge an Radikalinitiator beträgt üblicherweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Monomeren (A).

Die Polymerisationsreaktion der Verfahrensschritte (I) und (II) wird vorteilhafterweise bei Temperaturen von 60 bis 100 °C, vorzugsweise 70 bis 85 °C durchgeführt, wobei die Reaktion unter Eigendruck, Normaldruck oder unter Schutzgasüberdruck durchgeführt werden kann. Als Schutzgas eignet sich beispielsweise Stickstoff.

Die Dauer der Polymerisation der Verfahrensschritte (I) und (II) wird üblicherweise so bemessen, daß die Zugabe des Monomere ngemischs (Stufe I) bzw. des Monomeren (Stufe II) so schnell erfolgt, daß die freigesetzte Polymerisationswärme unter den üblichen technischen Bedingungen gut abgeführt werden kann. In Verfahrensschritt (II) polymerisiert man üblicherweise solange, bis das angereicherte Vinylacetat im wesentlichen mit dem Vinylpyrrolidon umgesetzt ist. Dem Fachmann ist bekannt, wie er die Zulaufgeschwindigkeit und Reaktionszeit entsprechend einstellen kann.

Im Anschluß daran führt man im Verfahrensschritt (III) eine Nachpolymerisation bei Temperatu-

ren von 110 bis 150 °C, bevorzugt 120 bis 130 °C, durch, unter Verwendung eines Radikalinitiators der allgemeinen Formel I



worin R<sup>1</sup> für einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen steht und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder R<sup>1</sup> oder für -R<sup>3</sup>-O-O-R<sup>1</sup>, worin R<sup>3</sup> einen linearen oder verzweigten C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest bedeutet. Als Alkylreste kommen beispielsweise tert.-Butyl- oder t-Amyl-Reste in Betracht. Hat R<sup>2</sup> die Bedeutung Wasserstoff, so handelt es sich um Alkylhydroperoxide. Ein geeigneter Radikalinitiator ist beispielsweise 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(tert.-butylperoxy)-hexan. Bevorzugte Radikalinitiatoren sind Di-tert.-butylperoxid und Di-tert.-amylperoxid.

Die Nachpolymerisation wird vorteilhafterweise so lange durchgeführt, bis etwa 90 % des Peroxids durch radikalischen Zerfall aufgebraucht sind und Restmonomere ngehalte von < 50 ppm erreicht sind.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten alkoholischen Copolymerisatlösungen stellen klare Lösungen mit einem geringen Restmonomere ngehalt dar. Üblicherweise werden Gehalte an N-Vinylpyrrolidon von < 10 ppm und Gehalte an Vinylacetat von < 50 ppm erreicht. Diese Lösungen, die üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 60 Gew.-% aufweisen, können direkt für die weitere Verwendung, beispielsweise in der Haarkosmetik, eingesetzt werden.

Besonders vorteilhaft an den erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisaten ist, daß sie bei Verdünnung mit Wasser, Alkoholen oder Wasser/Alkohol-Gemischen klare Lösungen bilden, einen sehr niedrigen Restmonomere ngehalt aufweisen und dabei einfach herzustellen sind. Durch die erfindungsgemäße Kombination der Verfahrensschritte und der Starterkomponenten wird der Anfall von mit Restmonomeren verunreinigten Lösungsmitteln überraschenderweise ebenso vermieden wie Trübungen. Solche Trübungen, wie sie durch die Anreicherung von Vinylacetat in der Polymerisationszone verursacht werden können, treten nicht auf.

Aufgrund der guten Löslichkeitseigenschaften und der durch den geringen Restmonomere ngehalt bedingten gesundheitlichen Unbedenklichkeit eignen sie sich hervorragend für den Einsatz in kosmetischen Zubereitungen, vorzugsweise in Haarbehandlungsmitteln wie Haarsprays, Haarfestigern oder Haargelen.

Bei den in den nachstehenden Beispielen hergestellten Copolymerisat-Lösungen wurde die Trübung der wäßrigen Copolymerisat-Lösungen durch nephelometrische Trübungsmessung nach DIN 38404 bestimmt. Bei dieser Meßmethode wird photometrisch die Streuung von Licht nach Durchstrah-

len der Meßlösung ermittelt, wobei diese Streuung durch die Wechselwirkung zwischen den Lichtstrahlen und den Partikeln oder Tröpfchen in der Lösung, deren Anzahl und Größe den Grad der Trübung ausmachen, bestimmt wird. Als Meßgröße dient die nephelometrische Trübungseinheit (NTU), welche bei 25 °C und in 10 gew.-%iger wäßriger Lösung gemessen und durch Eichung auf der Basis von Formazin als künstlichem Trübungsmittel festgelegt wird. Je höher der NTU-Wert, desto trüber ist die Lösung.

Die Restgehalte an N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat in den Lösungen wurden durch gaschromatische Analyse (Nachweisgrenze 50 ppm) oder flüssigkeitschromatische Analyse (Nachweisgrenze 1 ppm) bestimmt. Die gaschromatographische Bestimmung des Restmonomergehalts an N-Vinylpyrrolidon wurde mit einem Gaschromatographen HP 5890 (Serie 1) der Firma Hewlett Packard unter Verwendung einer 30 m DB-Wax Säule (0,5 µ) durchgeführt.

Die flüssigkeitschromatographische Bestimmung von N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat erfolgte über eine Lichrosorb-RP-8-Hauptsäule (7 µm) mit einem HPLC-Gerät der Firma Merck-Hitachi (Pumpen: Lichograph L 6200A und L 6000; UV/Vis-Detektor L 4250; Chromato-Integrator: D 2500).

Die K-Werte wurden in 1,0 gew.-%iger ethanolscher oder isopropanolischer Lösung bei 25 °C gemessen.

#### Allgemeine Vorschrift

Die Polymerisation wurde in einem druckfesten 5-l-Rührkessel durchgeführt, der durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoffspuren weitestgehend befreit wurde.

Dann wurde eine Mischung aus 10 Gew.-% des Monomerzulaufs I und 10 Gew.-% des Starterzulaufs I vorgelegt, mit Stickstoffgas ein Druck von 1,5 bar eingestellt und die Vorlage auf 80 °C erwärmt. Nach Anspringen der Polymerisation, erkennbar an der Viskositätsänderung, wurde gleichzeitig mit der kontinuierlichen Zugabe des restlichen Monomerzulaufs I und des restlichen Starterzulaufs I begonnen. Die Zugabe des Monomerzulaufs I erfolgt jeweils während einer Zeitspanne von fünf Stunden. Die Zugabedauer des Starterzulaufs I ist bei den einzelnen Beispielen angegeben. Unmittelbar im Anschluß an die Zugabe des Monomerzulaufs I erfolgte die Zugabe des Monomerzulaufs II; die Zugabedauer ist bei den einzelnen Beispielen angegeben.

Nach Beendigung der Zugabe des Starterzulaufs I wurde die Temperatur noch zwei Stunden auf 80 °C gehalten. Anschließend wurde der Starterzulauf II zugegeben und der geschlossene Kessel noch acht Stunden auf 130 °C erhitzt.

#### Beispiel 1

##### Monomerzulauf I:

950 g N-Vinylpyrrolidon

5 450 g Vinylacetat

1000 g Ethanol

##### Starterzulauf I:

8 g 2,2'-Azo-bis-isovaleronitril

200 g Ethanol

10 Zugabedauer: 7 Stunden

##### Monomerzulauf II:

100 g N-Vinylpyrrolidon

Zugabedauer: 1 Stunde

##### Starterzulauf II:

15 10 g Di-tert.-butylperoxid

350 g Ethanol.

Die erhaltene klare, farblose und viskose Lösung wies einen Feststoffgehalt von 50,5 Gew.-% auf, der K-Wert des Produktes (gemessen 1 %ig in Ethanol) lag bei 35,3, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 5 % Feststoffgehalt wurde eine Lösung mit NTU-Wert von 1,3 erhalten. Die Restmonomerwerte lagen bei Werten von kleiner als 50 ppm, sowohl für N-Vinylpyrrolidon, als auch für Vinylacetat.

#### Beispiel 2

##### Monomerzulauf I:

30 1000 g N-Vinylpyrrolidon

450 g Vinylacetat

1000 g Isopropanol

##### Starterzulauf I:

8 g 2,2'-Azo-bis-isovaleronitril

35 200 g Ethanol

Zugabedauer: 7 Stunden

##### Monomerzulauf II:

50 g N-Vinylpyrrolidon

Zugabedauer: 1 Stunde

40 Starterzulauf II:

10 g Di-tert.-butylperoxid

350 g Isopropanol.

45 Die erhaltene klare, farblose und viskose Lösung wies einen Feststoffgehalt von 50,1 Gew.-% auf, der K-Wert des Produktes (gemessen 1 %ig in Isopropanol) lag bei 27,6, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 5 % Feststoffgehalt wurde eine Lösung mit NTU-Wert von 0,8 erhalten. Die Restmonomerwerte lagen bei Werten von kleiner als 20 ppm N-Vinylpyrrolidon und 75 ppm Vinylacetat.

#### Beispiel 3

55 Monomerzulauf I:

600 g N-Vinylpyrrolidon

600 g Vinylacetat

750 g Ethanol

Starterzulauf I:  
 6 g 2,2'-Azo-bis-isovaleronitril  
 250 g Ethanol  
 Zugabedauer: 8 Stunden  
 Monomerzulauf II:  
 300 g N-Vinylpyrrolidon  
 300 g Ethanol  
 Zugabedauer: 2 Stunden  
 Starterzulauf II:  
 10 g Di-tert.-Butylperoxid  
 300 g Ethanol.

Die erhaltene klare, farblose und viskose Lösung wies einen Feststoffgehalt von 50,0 Gew.-% auf, der K-Wert des Produktes (gemessen 1 %ig in Ethanol) lag bei 30,2, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 5 % Feststoffgehalt wurde eine Lösung mit NTU-Wert von 1,1 erhalten. Die Restmonomerwerte lagen bei Werten von kleiner als 1 ppm für N-Vinylpyrrolidon und kleiner als 20 ppm für Vinylacetat.

#### Beispiel 4

Monomerzulauf I:  
 650 g N-Vinylpyrrolidon  
 600 g Vinylacetat  
 250 g Ethanol  
 Starterzulauf I:  
 2,5 g 2,2'-Azo-bis-isovaleronitril  
 130 g Ethanol  
 Zugabedauer: 8 Stunden  
 Monomerzulauf II:  
 250 g N-Vinylpyrrolidon  
 100 g Ethanol  
 Zugabedauer: 2 Stunden  
 Starterzulauf II:  
 10 g Di-tert.-butylperoxid  
 1050 g Ethanol.

die erhaltene klare, farblose und viskose Lösung wies einen Feststoffgehalt von 50,3 Gew.-% auf, der K-Wert des Produktes (gemessen 1 %ig in Ethanol) lag bei 43,8, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 5 % Feststoffgehalt wurde eine Lösung mit NTU-Wert von 2,0 erhalten. Die Restmonomerwerte lagen bei Werten von 10 ppm für N-Vinylpyrrolidon und 70 ppm für Vinylacetat

#### Beispiel 5

Monomerzulauf I:  
 600 g N-Vinylpyrrolidon  
 750 g Vinylacetat  
 400 g Ethanol  
 Starterzulauf I:  
 3 g 2,2'-Azo-bis-isovaleronitril  
 120 g Ethanol  
 Zugabedauer: 7 Stunden  
 Monomerzulauf II:

150 g N-Vinylpyrrolidon  
 100 g Ethanol  
 Zugabedauer: 1,5 Stunden  
 Starterzulauf II:

5 10 g Di-tert.-Butylperoxid  
 930 g Ethanol

Die erhaltene klare, farblose und viskose Lösung wies einen Feststoffgehalt von 51 % Gew.-% auf, der K-Wert des Produktes (gemessen 1 %ig in Ethanol) lag bei 34,6, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 5 % Feststoffgehalt wurde eine Lösung mit NTU-Wert von 2,3 erhalten, diese Lösung trübt beim Erwärmen auf Temperaturen größer als 42 °C ein. Die Restmonomerwerte lagen bei Werten von 30 ppm für N-Vinylpyrrolidon und 30 ppm für Vinylacetat.

#### Beispiel 6

20 Analog Beispiel 5, jedoch unter Verwendung von Isopropanol als Lösungsmittel.

Die erhaltene klare, farblose und viskose Lösung wies einen Feststoffgehalt von 50,5 Gew.-% auf, der K-Wert des Produktes (gemessen 1 %ig) lag bei 27,5, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 5 % Feststoffgehalt wurde eine Lösung mit NTU-Wert von 0,6 erhalten, diese Lösung trübt beim Erwärmen auf Temperaturen größer als 42 °C ein. Der Restmonomergehalt lag bei kleiner als 50 ppm N-Vinylpyrrolidon.

#### Vergleichsbeispiel 1

Monomerzulauf I:  
 35 wie in Beispiel 1  
 Starterzulauf I:  
 8 g tert.-Butylperoxyoctoat  
 200 g Ethanol  
 Zugabedauer: 7 Stunden

40 Monomerzulauf I:  
 wie in Beispiel 1  
 Starterzulauf II:  
 10 g 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.-butylperoxy)-hexan  
 350 g Ethanol.

45 Die so erhaltene klare, farblose und viskose Lösung wies beim Verdünnen mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 5 Gew.-% einen NTU-Wert von über 200 auf.

#### 50 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von in Wasser klar löslichen, restmonomerenarmen Copolymerisaten aus

- 55 (A) 45 - 90 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon,  
 (B) 10 - 55 Gew.-% Vinylacetat  
 (C) 0 - 10 Gew.-% weiterer radikalisch copolymerisierbarer Monmeren

durch radikalische Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Radikalinitiators, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (I) zunächst eine Mischung der Monomeren (A), (B) und (C), welche höchstens 15 Gew.-% der Gesamtmenge des Monomeren (A) enthält, copolymerisiert, und 5
- (II) die Polymerisation unter Zugabe der Restmenge des Monomeren (A) fortsetzt, 10
- wobei die Polymerisation der Verfahrensschritte (I) und (II) bei Temperaturen von 60 bis 100 °C in Gegenwart einer Azoverbindung als Radikalinitiator durchgeführt wird, und 15
- (III) anschließend eine Nachpolymerisation unter Verwendung von Radikalinitiatoren der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für einen Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen steht und  $R^2$  für Wasserstoff oder  $R^1$  oder für  $-R^3-O-O-R^1$ , worin  $R^3$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 10 C-Atomen bedeutet, bei Temperaturen von 110 bis 150 °C durchführt. 25

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Radikalinitiator in Verfahrensschritt (III) ein Dialkylperoxid verwendet wird. 30
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensschritt (I) eine Monomerenmischung copolymerisiert wird, welche 5 bis 15 Gew.-% der Gesamtmenge an verwendetem Monomer (A) enthält. 35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 9310

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,X	EP-A-0 418 721 (BASF) * Anspruch 1 *	1-3	C08F218/08 C08F226/10
X	----- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 2, 11. Januar 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 6655, 'MANUFACTURE OF SOLUBLE VINYL ACETATE-N-VINYLPYRROLIDONE COPOLYMERS' Seite 15 ;Spalte 1 ; * Zusammenfassung * & RO-A-90 407 (COMBINATUL PETROCHIMIC BORZESTI) -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchewort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		3. Oktober 1995	
		Prüfer	
		Cauwenberg, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 03.82 (P04C01)

